

526,856

Rec'd PCTO 03 MAR 2005

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



PCT

(43) Fecha de publicación internacional
18 de Marzo de 2004 (18.03.2004)

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/022262 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **B22D 7/10, B22C 9/08**
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2002/000422
- (22) Fecha de presentación internacional:
9 de Septiembre de 2002 (09.09.2002)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*): IBERIA ASHLAND CHEMICAL, S.A. [ES/ES]; Muelle Tomás de Olabarri, 4-3º, E-48930 Las Arenas-Guecho (Vizcaya) (ES).
- (72) Inventor; e
- (75) Inventor/Solicitante (*para US solamente*): PRAT URREIZTIETA, Jaime [ES/ES]; Muelle Tomás de Olabarri, 4 - 3º, E-48930 Las Arenas-Guecho (Vizcaya) (ES).
- (74) Mandatario: CARPINTERO LÓPEZ, Francisco; Herrer & Asociados, S.l., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

A1

(54) Title: SLEEVE, PRODUCTION METHOD THEREOF AND MIXTURE FOR PRODUCTION OF SAME

WO 2004/022262 (54) Título: MANGUITO, PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN Y MEZCLA PARA LA PRODUCCIÓN DE DICHO MANGUITO

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing sleeves for mini-feeders. According to the invention, a fluorine-free mixture, which contains aluminium silicate microspheres, an oxidizable metal, such as aluminium powder, an oxidizable agent and magnesium by way of an exothermic reaction initiator, is introduced by means of blowing into a mould comprising two male parts in order to produce a sleeve having two openings, one of which is sealed with a plug before use.

(57) Resumen: Procedimiento para la fabricación de manguitos para minimazarotas, en el cual una mezcla exenta de flúor, compuesta por microesferas de silicato de aluminio, un metal oxidable, tal como aluminio en polvo, un agente oxidable, magnesio como elemento iniciador de la reacción exotérmica, se introducen por soplando en un molde dotado de dos machos para generar un manguito dotado de dos aberturas, una de las cuales se cierra con un tapón antes de su utilización.

**MANGUITO, PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACION Y MEZCLA PARA
LA PRODUCCIÓN DE DICHO MANGUITO**

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5

Esta invención se refiere a unos manguitos exotérmicos para la obtención de minimazarotas aplicables a la obtención de piezas coladas, en especial de hierro dúctil, al procedimiento para su producción por soplado y curado en caja fría y a la mezcla que constituye dicho manguito.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La producción de piezas metálicas coladas comprende el vertido del metal fundido en el interior de un molde, la solidificación del metal por enfriamiento y el desmoldeo o extracción de la pieza formada mediante la retirada o destrucción del molde.

20

Los moldes pueden ser metálicos o pueden estar formados por agregados de distintos materiales (cerámicos, grafito y, sobre todo, arena). Estos moldes deben contar con unos bebederos u orificios de comunicación entre la cavidad interna y el exterior, a través de los cuales se vierte el metal fundido en fase de moldeo o colada. Debido a la contracción del metal durante el enfriamiento se deben prever en el molde unos rebosaderos que se llenan con metal fundido de reserva al objeto de formar una mazarota destinada a compensar las contracciones o rechupes del metal. La mazarota tiene como fin alimentar la pieza cuando en ésta contrae el caldo, por lo que el metal debe mantenerse en la mazarota en estado líquido durante un periodo de tiempo más largo que la pieza. Por este motivo, las mazarotas se suelen recubrir con unos manguitos,

25

30

compuestos por materiales aislantes y/o exotérmicos, que retardan el enfriamiento del metal contenido en las mazarotas para garantizar su fluidez cuando se produzcan los rechupes en el metal colado.

5

El empleo de manguitos exotérmicos alrededor de las mazarotas permite reducir los problemas de contracción y mejorar la calidad de las piezas coladas, lo que permite utilizar mazarotas más pequeñas (minimazarotas) que mejoran la producción y reducen la superficie de contacto de la mazarota con la pieza colada, cuya eliminación cuesta dinero.

10

Se conocen manguitos exotérmicos a base de fibras fabricados en vía húmeda a partir de un material refractario fibroso combinado con una mezcla de materiales capaz de producir una reacción exotérmica constituida por un metal oxidable, en el que el aluminio es el más usado habitualmente, un agente oxidante y un fundente o agente iniciador de la reacción exotérmica que, habitualmente, es un compuesto fluorado. El metal oxidable, cuando se mezcla con el agente oxidante y el fundente y se expone a un calor extremo, se oxida liberando calor a medida que avanza la reacción.

15

20

También se conocen manguitos exotérmicos a base de arena, muy apreciados en las fundiciones de hierro dúctil. La composición de estos manguitos a base de arena, de alta densidad, contienen un mayor cantidad de aluminio muy elevada para que la cantidad de calor generado sea muy alta. Este calor es necesario para elevar la temperatura del manguito a base de arena antes de influir favorablemente en la temperatura del metal en la mazarota.

25

En 1997 se introdujo una tecnología de manguitos sin

5 fibras, proporcionando una nueva alternativa a los manguitos exotérmicos. La solicitud de patente WO 97/00172 describe un procedimiento por soplado y curado en caja fría para fabricar manguitos con exactitud dimensional, exotérmicos y/o aislantes, a partir de una mezcla soplable en un molde compuesta por microesferas de silicato de aluminio con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, un aglomerante de curado en caja fría y, opcionalmente, unas cargas no fibrosas. Una composición típica para la producción de manguitos exotérmicos comprende microesferas huecas con un contenido en alúmina inferior al 38% en peso, aluminio en polvo, óxido de hierro y criolita como fundente fluorado.

10 15 Actualmente existen en la industria de la fundición manguitos para obtener las llamadas minimazarotas, cuya función es también alimentar de metal líquido a la pieza mientras esta se contrae durante la solidificación.

20 25 La diferencia fundamental con los manguitos exotérmicos convencionales es que estos mantienen el metal líquido durante más tiempo, con lo cual el volumen necesario de metal, esto es, la minimazarota, para una misma función de alimentación es menor.

25 Se llega a este resultado aumentando la carga exotérmica del manguito, pero este aumento de exotermicidad da lugar a problemas colaterales no deseados, como son:

- 30 1. El exceso de aluminio residual en la mazarota, que luego se vuelve a refundir, da lugar a problemas de poros en las piezas fundidas.

35 El defecto conocido como "ojo de pez" es un defecto superficial en la pieza colada, originado

por la acumulación de materiales procedentes de la recuperación de las arenas contaminadas, fundamentalmente por el aluminio que se encuentra en altas proporciones en los manguitos exotérmicos.

5

Este defecto puede superarse mediante el empleo de, por ejemplo, microesferas huecas de silicato de aluminio con un bajo contenido de alúmina, tal y como se describe en la WO 97/00172.

10

2. Degradación de los nódulos en la zona de contacto del manguito con la pieza que da lugar al rechazo de piezas por no cumplir las especificaciones de nodulación exigidas por el cliente.

15

Este segundo problema es originado por el exceso de flúor proveniente de los materiales fluorados que habitualmente se utilizan como carga iniciadora de la reacción exotérmica.

20

25

Para evitar este problema, o bien el manguito no se pone en contacto con la pieza, lo cual hace necesario más metal, o bien se usa una galleta intermedia, exenta de flúor, adherida a la boca del manguito y dotada de un orificio central equivalente, que evita el contacto del manguito propiamente dicho con la pieza. Esta galleta, su producción y sujeción al manguito, representa un coste adicional nada despreciable.

30

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

35

La invención se enfrenta al reto de proporcionar un manguito para la obtención de minimazarotas que no requiera

el uso de la "galleta" exenta de flúor, ni de ningún otro elemento para evitar el contacto del manguito con la pieza y que, por otro lado, produzca en la mazarota una entalla para facilitar su posterior separación de la pieza colada y todo ello a partir de una mezcla soplable, carente de flúor, capaz de producir una reacción exotérmica para la aportación del calor requerido.

Para ello se parte, en primer lugar, por soplar la mezcla que va a constituir el manguito exento de flúor, en un molde dotado de dos machos que, de un lado, van a hacer posible la extracción del manguito una vez curado y, de otro lado, la obtención de dos orificios: uno de ellos en la boca propiamente dicha del manguito, cuyo orificio presenta un doble achaflanado circunferencial interior, capaz de producir una entalla equivalente en la mazarota cuando el manguito ejerza su función en el momento de la colada. Otro orificio en la base opuesta a la boca, el cual será cerrado, una vez curado el manguito, con un material de bajo coste, por cuanto esa zona del manguito no tiene operatividad en el proceso de colada y únicamente debe cerrarse a efectos de evitar la caída en el interior de la mazarota de arena u otros materiales no deseables.

Dicho manguito exotérmico para la obtención de minimazarotas, se obtiene por soplado y posterior curado en caja fría de una mezcla exenta de flúor que comprende (a) esferas huecas de silicato de alúmina; (b) un material exotérmico que comprende:

- a) Un material aislante/refractario.
- b) Un metal oxidable.
- c) Un agente oxidante.
- d) Magnesio como elemento iniciador de la reacción.
- e) Una catalizador depurado en caja fría.

Como material aislante básicamente se emplean microesferas huecas de silicato de aluminio. También pueden utilizarse mezclas de estas esferas de silicato de aluminio con arena, cuando sea necesario mejorar las características mecánicas del manguito, en detrimento de las características aislante.

5

Como metales oxidables pueden utilizarse aluminio, silicio y otros. Preferentemente aluminio en una combinación de polvo fino y grueso.

10

Como agentes oxidantes, pueden utilizarse nitratos, gloratos, permanganatos y óxidos metálicos tales como oxido de hierro y de magnesio y, por supuesto, combinaciones de estos compuestos.

15

Como agente iniciador de la reacción exotérmica se emplea magnesio.

20

Una vez soplada este mezcla en el molde, extraído el manguito y curado, se cierra el orificio opuesto a la boca con un tapón que puede ser de plástico, madera, serrín, arena, etc. e incluso del mismo material del manguito.

25

El empleo de estos manguitos permite fabricar piezas de elevada calidad, sin degradación de los nódulos de grafito en la zona de contacto mazarota-pieza, a un coste reducido, inferior comparativamente al de otros procedimientos convencionales que rinden piezas de calidades similares basados en el contacto entre la mazarota y la pieza a través de una galleta intermedia.

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35

La Figura 1 ilustra los pasos para la producción de un

manguito mediante un procedimiento convencional de soplado y curado en caja fría perteneciente al estado de la técnica. En este caso, la mezcla para la producción de manguitos se sopla en un molde (3) con la colaboración de un macho (2) [Figura 1A]; a continuación, se cura el manguito (1) y se desmoldea dejando el hueco destinado a la mazarota (4) [Figura 1B]; y, finalmente, se aplica una galleta (5) intermedia que presenta un agujero (6) para el paso del caldo [Figura 1C].

5

10

La Figura 2 ilustra los pasos para la producción de un manguito exotérmico según el procedimiento de soplado y curado en caja fría proporcionado por la presente invención.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En un aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la producción por soplado y curado en caja fría de un manguito exotérmico para la obtención de minimazarotas, que comprende:

20

(A) introducir, por soplado, en un molde de curado en caja fría, en el espacio definido entre el molde y dos machos que configuran un doble achaflanado en la boca del manguito, una mezcla soplable, para obtener un manguito no curado, abierto por sus dos extremos, en el cual dicha mezcla comprende:

25

a) una composición exenta de flúor para la producción de manguitos a base de:

a.1) un material aislante/refractario.

30

a.2) una mezcla exotérmica que comprende un

metal oxidable y un agente oxidante capaz de generar una reacción exotérmica, y magnesio como material iniciador de la reacción.

- 5 b) un aglomerante de curado en caja fría;
- (B) poner en contacto el manguito no curado preparado en (A) con un catalizador de curado en caja fría;
- 10 (C) dejar que el manguito resultante de (B) sea curado;
- (D) retirar el manguito curado del molde; y
- 15 (E) colocar un tapón en el agujero opuesto a la boca del manguito.

Como puede apreciarse en la Figura 2, a diferencia de los procedimientos convencionales pertenecientes al estado de la técnica (véase la Figura 1), en el procedimiento proporcionado por esta invención, la mezcla exente de flúor para la producción de manguitos exotérmicos se sopla dentro de un molde, en el espacio definido entre el molde (3) y los machos (2,2') [Figura 2A]. Los machos (2,2') además de permitir la posterior extracción del manguito, producen en la boca de éste un doble achaflanado (8). Una vez curado el manguito (1), se desmoldea dejando el hueco destinado a la mazarota (4) [Figura 2B]; y, finalmente, se coloca un tapón (9) en un extremo abierto del manguito (1) con el fin de impedir la entrada de arena o de cualquier otro elemento indeseable en el interior de la cavidad destinada a mazarota durante la operación de colada [Figura 2C].

El doble chaflán (8) del manguito, producirá en la mazarota una huella o entalla formalmente equivalente que define y facilita la línea de corte para la separación de

la mazarota de la pieza.

El material aislante/refractario (a.1) presente en la composición exenta de flúor para la producción de manguitos es un material que comprende básicamente microesferas huecas de silicato de aluminio, aunque también podría contener una determinada cantidad de arena, en el supuesto de que, sacrificando capacidad aislante, quiera mejorarse las características mecánicas del manguito.

10

En general, la cantidad de material aislante/refractario (a.1) estará comprendida entre 30 y 70% en peso respecto al total de la composición exenta de flúor.

15

El material exotérmico (a.2) presente en la composición exenta de flúor para la producción de manguitos comprende un metal oxidable y un agente oxidante capaz de generar una reacción exotérmica, en donde dicho material exotérmico comprende:

20

(i) magnesio como elemento iniciador de la reacción ixotérmica, junto con uno o más metales oxidables, preferentemente una mezcla de aluminio en polvo y granulado.

25

(ii) un agente oxidante capaz de reaccionar con el metal oxidable y generar una reacción exotérmica a la temperatura de vertido del metal, seleccionándose dicho agente oxidante del grupo formado por (a) sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, nitratos, cloratos y permanganatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; (b) óxidos metálicos, por ejemplo, óxidos de hierro y de manganeso, preferentemente óxido de hierro; y (c) mezclas de (a) y (b). Dicho material exotérmico (a.2) se encuentra en forma no fibrosa, para poder ser soplado.

30

35

Una característica de la composición para la producción de los manguitos exotérmicos según la presente invención radica en que dicha composición carece de los fundentes fluorados inorgánicos habitualmente utilizados como iniciadores de la reacción exotérmica. En su lugar, se utiliza magnesio el cual reacciona a una temperatura inferior con lo que la reacción exotérmica generada entre el metal oxidable y el agente oxidante comienza antes.

La reacción entre el metal oxidable y el agente oxidante es una reacción exotérmica que genera calor potenciando de ese modo las propiedades térmicas de los manguitos exotérmicos. De esta manera, se reduce la pérdida de temperatura del material fundido en el bebedero, que se mantienen más caliente y líquido durante más tiempo.

Dependiendo del grado de propiedades exotérmicas que se desea alcanzar en el manguito, la cantidad de metal oxidable presente en el material exotérmico (a.2) estará comprendida entre 20 y 30% en peso respecto al total de la composición exenta de flúor para la producción del manguito.

El procedimiento proporcionado por esta invención permite obtener manguitos exotérmicos con el balance de propiedades aislantes y exotérmicas deseado sin más que utilizando las cantidades de material aislante (a.1) y de material exotérmico (a.2) presentes en el componente A en las relaciones ponderales apropiadas.

Los aglomerantes de curado en caja fría que pueden utilizarse en la mezcla para la producción de manguitos según el procedimiento de fabricación de manguitos proporcionado por esta invención son conocidos. En principio, cualquier aglomerante de curado en caja fría que

sea capaz de mantener la composición exenta de flúor para la producción de manguitos en la forma de un manguito y polimerizar en presencia de un catalizador de curado puede utilizarse. A modo ilustrativo, pueden utilizarse resinas fenólicas, resinas de fenol-uretano, resinas epoxi-acrílicas, resinas fenólicas alcalinas, resinas de silicatos, etc. activadas por un catalizador apropiado en fase gaseosa. En una realización particular, dicho aglomerante de curado en caja fría se selecciona entre las resinas epoxi-acrílicas activadas por SO₂ (gas) y las resinas de fenol-uretano activadas por amina (gas) conocidas como aglomerantes de curado en caja fría EXACTCAST® (Ashland).

La cantidad necesaria de aglomerante de curado en caja fría es la cantidad efectiva para mantener la forma del manguito y permitir su curado efectivo, es decir, una cantidad tal que permita producir un manguito que pueda ser manejado tras el curado. A modo ilustrativo, la cantidad de aglomerante de curado en caja fría estará comprendida entre 1 y 10% respecto al total de la composición para la producción del manguito.

El catalizador para el curado en caja fría se aplica en forma de gas haciéndolo pasar a través del manguito, hasta que éste alcanza una consistencia manejable. El catalizador en fase gaseosa puede ser una amina, dióxido de carbono, formiato de metilo, dióxido de azufre, etc. dependiendo del aglomerante de curado en caja fría utilizado.

Operando adecuadamente y seleccionando los componentes de la composición para la producción de manguitos se pueden obtener manguitos exotérmicos con exactitud dimensional, tanto interna como externa, que se pueden acoplar

fácilmente al conjunto de moldeo en fundición después de ser fabricados sin necesidad de realizar manipulaciones adicionales.

5 El manguito exotérmico obtenible según el procedimiento proporcionado por esta invención constituye un aspecto adicional de la presente invención.

10 Como puede apreciarse en la Figura 2, el manguito (1) proporcionado por esta invención comprende

- (i) un cuerpo que rodea el hueco destinado a contener la mazarota (4) y contiene un doble chaflán (8) en su boca, y
15 (ii) un tapón (9) en la base opuesta a la boca.

20 El doble chaflán (8) presente en el manguito proporcionado por esta invención es debido a la acción combinada de 2 machos (2,2') durante el soplado de la mezcla. El doble chaflán (8) definirá en la mazarota una huella o entalla que facilita la separación de la misma de la pieza colada.

25 Debido al procedimiento de fabricación del manguito proporcionado por esta invención, que comprende la acción combinada de 2 machos, se generan 2 extremos abiertos. Uno de dichos extremos contiene un doble chaflán (8) mientras que el otro de los extremos abierto se cierra con un tapón (9) con el fin de evitar el paso de arena o de cualquier otro elemento indeseable hacia el interior del manguito durante la colocación del mismo en el molde y, por supuesto, durante la operación de colada. Por tanto, dicho tapón (9) no tiene ninguna misión estructural ni interviene 30 en la formación o actuación de la mazarota, y, debido a
35

5

el material utilizado en la fabricación del tapón puede ser prácticamente cualquier material, ventajosamente, un material barato, tal como plástico, madera, serrín, papel, arena, etc., o, incluso, el propio material constituyente del manguito.

10

A título comparativo se ilustra a continuación una tabla de mezclas soplables para la obtención de manguitos exotérmicos con fundente fluorado y exenta de flúor, según la invención, para la misma capacidad de exotermia.

COSTO DE LAS MEZCLAS PARA UNA MISMA CAPACIDAD DE EXOTERMIA

15

20

25

30

| | MINIMAZAROTAS CON FLUOR | MINIMAZAROTAS SIN FLUOR | MINIMAZAROTAS DE ARENA |
|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | |
| Microesferas | 56,0% | 54,0% | |
| Microesferas | | | |
| Aluminio fino | 22,0% | 22,0% | 22,0% |
| Aluminio grueso | 6,0% | 6,0% | 6,0% |
| Fe ₃ O ₄ -Magnetita | 4,0% | 4,0% | 4,0% |
| Criolita | 4,0% | | 4,0% |
| N03K-Nitrato sódico | 8,0% | 10,0% | 8,0% |
| Magnesio | | 4,0% | |
| Arena 60/70 | | | 56,0% |
| COSTO KILIGRAMO MEZCLA | 100,0% | 100,0% | 100,0% |

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción por soplado y curado en caja fría de un manguito exotérmico para moldes de fundición, que comprende:

(A) introducir, por soplado, en el molde en el espacio definido entre el molde y dos machos, una mezcla para la producción de un manguito exotérmico, obteniendo un manguito no curado, abierto por sus dos extremos, presentando la abertura de la boca un doble chaflán interno, en tanto que la otra abertura es normalmente lisa, en el que dicha mezcla para la producción de manguitos exotérmicos comprende:

a) una composición exenta de flúor para la producción de manguitos que comprende:

20 a.1) un material aislante/refractario

25 a.2) un material exotérmico a base de un metal oxidable, un agente oxidante capaz de generar una reacción exotérmica y magnesio como elemento iniciador de la reacción.

a) un aglomerante de curado en caja fría;

30 (B) poner en contacto el manguito no curado preparado en (A) con un catalizador para curar dicho manguito no curado;

(C) dejar que el manguito resultante de (B) sea curado;

35 (D) retirar el manguito curado del molde; y

(E) colocar un tapón en el orificio de la base opuesta a la boca del manguito.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material aislante con propiedades refractarias (a.1) es silicato de aluminio en forma de microesferas huecas.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho metal oxidable es aluminio, preferentemente una mezcla en polvo fino y grueso de este metal.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente oxidante se selecciona del grupo formado por sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, óxidos metálicos, y sus mezclas.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1 y 4, en el que dicho agente oxidante se selecciona del grupo formado por nitratos, cloratos y permanganatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, óxido de hierro, óxido de manganeso, y sus mezclas.

25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material exotérmico (a.2) se encuentra en forma no fibrosa, es decir, en forma soplable.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aglomerante de curado en caja fría se selecciona del grupo formado por resinas fenólicas, resinas de fenol-uretano, resinas epoxi-acrílicas, resinas fenólicas alcalinas y resinas de silicatos.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho aglomerante de curado en caja fría se selecciona del

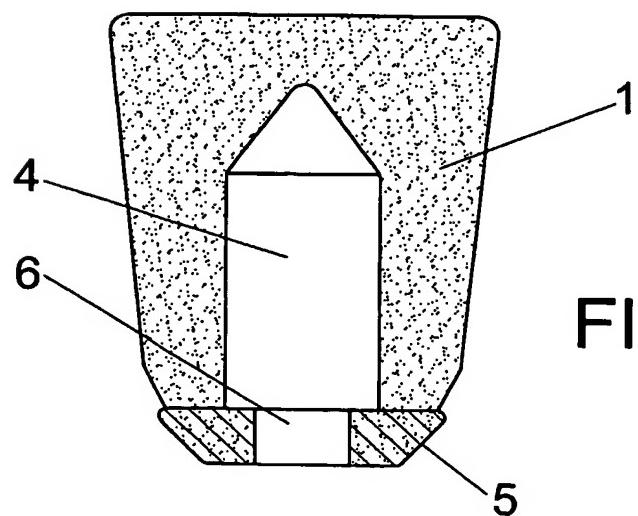
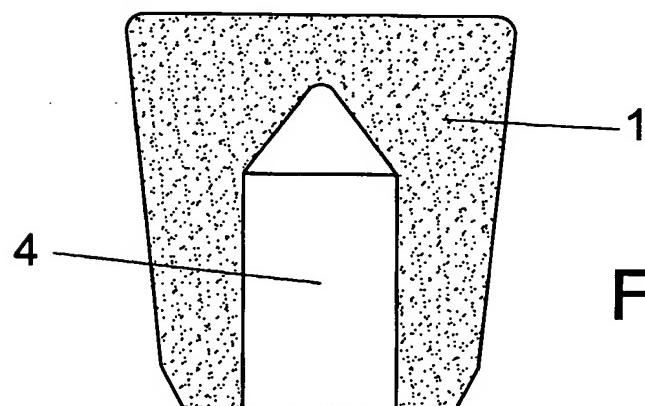
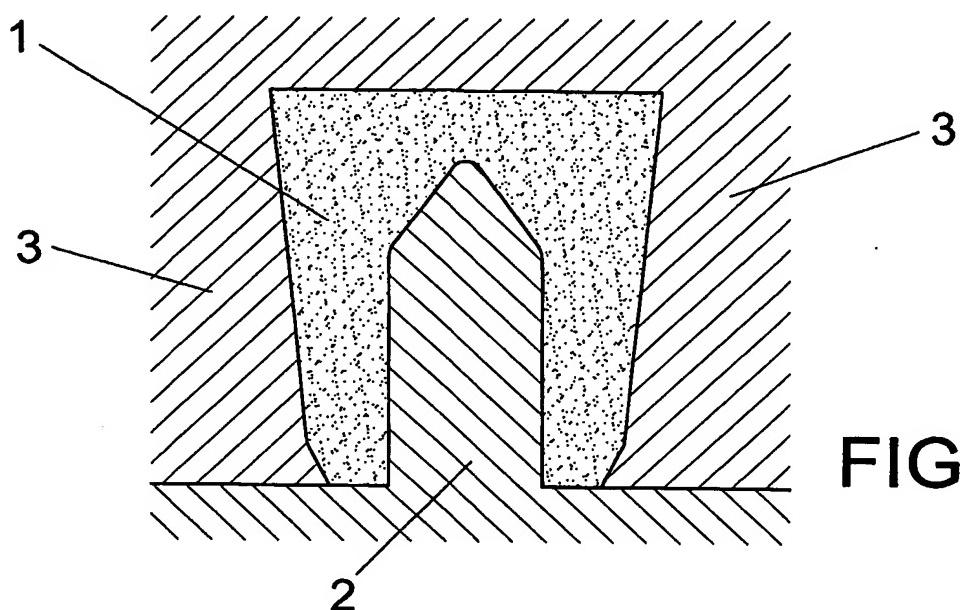
grupo formado por resinas epoxi-acrílicas activadas por SO₂ (gas) y resinas de fenol-uretano activadas por amina (gas).

5 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (B), el manguito no curado preparado en la etapa (A) se pone en contacto con un catalizador en fase gaseosa adecuado para curar dicho manguito.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador para curar el manguito no curado es un catalizador en fase gaseosa seleccionado entre una amina gaseosa para activar resinas de fenol-uretano; SO₂ (gas) para activar resinas epoxi-acrílicas; CO₂ (gas) o formiato de metilo (gas) para activar resinas fenólicas alcalinas; 15 y CO₂ (gas) para activar resinas de silicato sódico.

20 11. Manguito, según reivindicación 1, caracterizado porque una vez moldeado, desmoldeado y curado, presenta una boca para la entrada del caldo que ha de conformar la mazarota dotada de un doble chaflán perimetral interno, que producirá en la mazarota una huella o entalla de geometría equivalente, en tanto que el orificio opuesto a la boca se cierra con un tapón de plástico, madera, serrín, arena o incluso del propio material que constituye el 25 manguito.

1/2



HOJA DE SUSTITUCION (REGLA 26)

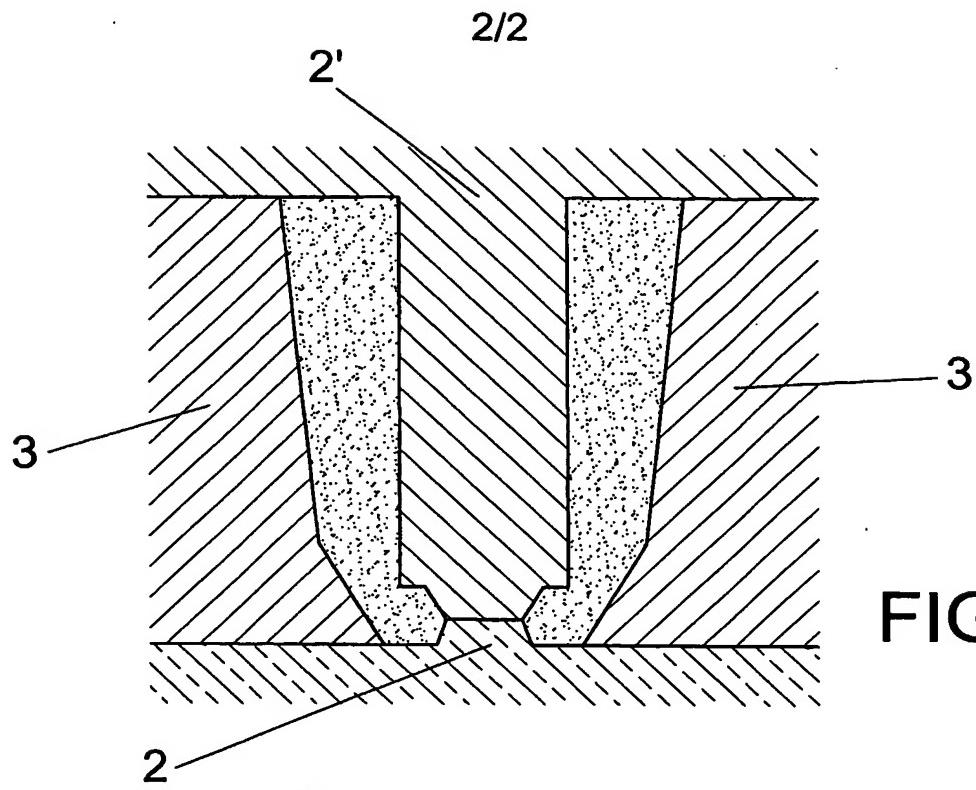


FIG. 2A

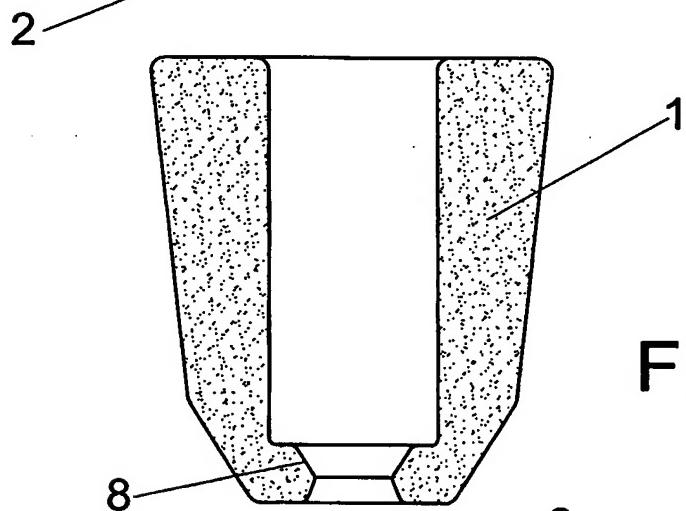


FIG. 2B

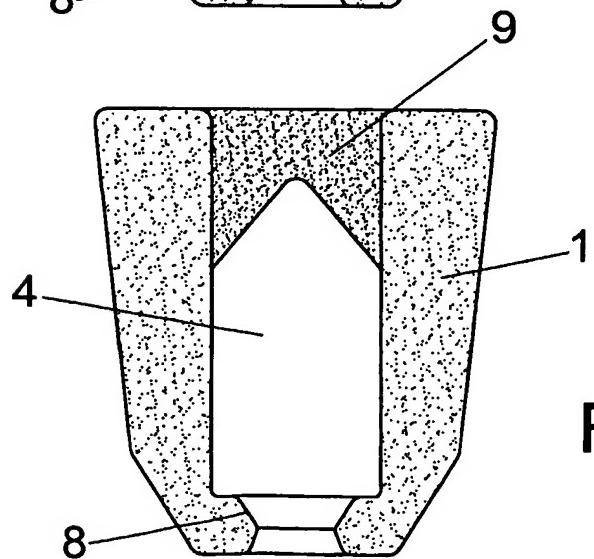


FIG. 2C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES02/00422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22D 7/10, B22C 9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | ES 2155001 A (KEMEN RECUPAC S.A.) 16.04.2001. columns 7 and 11, claims 1-5 and 16-17 | 1-5, 7, 9, 10 |
| A | US 5252526 A (WHITTEMORE) 12.10.1993. the whole document | 1-11 |
| A | ES 2143544 A (FOSECO INTERNATIONAL LTD.) 07.02.1996. columns 5-6 | 1-11 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 octubre 2002 (08.10.2002)

Date of mailing of the international search report

17 OCT 2002 17. 10. 02

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/ES02/00422

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| ES 2155001 A | 16.04.2001 | US 6414053A WO 9803284 A ES 2114500 A AU 3444597 A ZA 9706383 A NO 9900211 A EP 913215 A CZ 9900148 A TW 358048 A ES 2134729 A CN 1230139 A BR 9702346 A MX 9802106 A HU 200000440 A JP 2000514364 A AU 729049 A US 6197850 A US 201000180 A KR 2000064241 A RU 2176575 A | 02.07.2002 29.01.1998 16.05.1998 10.02.1998 27.05.1998 11.03.1989 06.05.1999 11.08.1999 11.05.1999 01.10.1999 29.09.1999 28.12.1999 01.10.1998 28.06.2000 31.10.2001 25.01.2001 06.03.2001 05.04.2001 06.11.2001 10.12.2001 |
| US 5252526 A | 12.10.1993 | NONE | |
| ES 2143544 A | 07.02.1996 | NONE | |

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud interna n°
PCT/ES02/00422

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)
CIP⁷ B22D 7/10, B22C 9/08

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría * | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones n° |
|-------------|---|--|
| X | ES 2155001 A (KEMEN RECUPAC S.A.) 16.04.2001. Columnas 7 y 11, reivindicaciones 1-5 y 16-17. | 1-5, 7, 9, 10 |
| A | US 5252526 A (WHITTEMORE) 12.10.1993. Todo el documento. | 1-11 |
| A | ES 2143544 A (FOSECO INTERNATIONAL LTD.) 07.02.1996. Columnas 5-6 | 1-11 |

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 8 octubre 2002 (08.10.2002)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
17 OCT 2002 17.10.02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O. E. P. M.

C/ Panamá 1, 28071 Madrid, España
nº de fax +3491 3495304

Funcionario autorizado

Joaquín GARCÍA-CERNUDA GALLARDO

nº de teléfono 34 913495352

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES 02/00422

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de publicación |
|---|----------------------|--|--|
| ES 2155001 A | 16.04.2001 | US 6414053A WO 9803284 A ES 2114500 A AU 3444597 A ZA 9706383 A NO 9900211 A EP 913215 A CZ 9900148 A TW 358048 A ES 2134729 A CN 1230139 A BR 9702346 A MX 9802106 A HU 200000440 A JP 2000514364 A AU 729049 A US 6197850 A US 201000180 A KR 2000064241 A RU 2176575 A | 02.07.2002 29.01.1998 16.05.1998 10.02.1998 27.05.1998 11.03.1989 06.05.1999 11.08.1999 11.05.1999 01.10.1999 29.09.1999 28.12.1999 01.10.1998 28.06.2000 31.10.2001 25.01.2001 06.03.2001 05.04.2001 06.11.2001 10.12.2001 |
| US 5252526 A | 12.10.1993 | NINGUNO | |
| ES 2143544 A | 07.02.1996 | NINGUNO | |